

Rec'd PCT/PTO 10/532185
21 APR 2005
PCT/EP 03/10652

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

29. 10. 2003

#20

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

REC'D 10 NOV 2003

WIPO PCT

Aktenzeichen: 102 49 926.8

Anmeldetag: 26. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Rhodium- und Iridium-Komplexe

IPC: C 07 F 15/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Wehner

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

08.10.03



C 02037

KD

COVION Organic Semiconductors GmbH

Beschreibung

5 Rhodium- und Iridium-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronik-industrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektro-lumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl.

US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metall-organischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und -Hexa-Nitro-funktionalisierte bis- und tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen [gemäß Verbindungen (1) bis (32) bzw. (1a) bis (8a)], die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein, da die Nitrofunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen (z.B. die Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und die Azoxy-Funktion) umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneiden der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So führen typische Reduktionsreaktionen ausgehend von den Nitroverbindungen zu den oben genannten Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und die Azoxy-Verbindungen, die dann unter C-N-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Iminbildung oder Hartwig-Buchwald-Kopplung) entweder weiter funktionalisiert werden können, oder auch als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren verwendet werden können.

Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitro-funktionalisierte bis- und tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Auch wenn die obigen Ausführungen hauptsächlich einen Einsatz der erfindungsgemäßen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und -Hexa-Nitro-funktionalisierten bis- und tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen in OLED Vorrichtungen beschreiben, sei darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen ebenfalls sehr gut in folgenden Vorrichtungen Verwendung finden können:

1. Verwendung in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, z.B. als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial.
2. Verwendung in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs).
3. Verwendung in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs).
4. Verwendung in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs = Organic Thin Film Transistor).
5. Verwendung in Organischen-Feststofflasern.

Als nächstliegender Stand der Technik zur Synthese der Nitroverbindungen (1) bis (32) kann die Nitrierung von neutralen Ruthenium(II)- bzw. Osmium(II)komplexen, die neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin- bzw. 2-(1'-naphthyl)pyridin- bzw. 2-Phenylchinolin-Liganden noch weitere einzählige Liganden tragen, gesehen werden [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright *Organometallics*, 1999, 18, 2813-2820 und A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright *J. Organomet. Chem.*, 2000, 598, 262-275].

Als Nitrierungsmittel wird Kupfer(II)nitrat in Essigsäureanhydrid verwendet. Nach chromatographischer Reinigung werden die entsprechenden, nitrierten Produkte in Ausbeuten von 10% bis 40% - in Einzelfällen bis zu 87% - erhalten.

Diese beiden Stellen weisen folgende Nachteile auf:

- (1) Es wird nur die Derivatisierung von Ru- oder Os-Komplexen, nicht aber diejenige von Rh- oder Ir-Verbindungen beschrieben.
- (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie man - beim Vorliegen von mehreren substituierbaren Stellen - gezielt zu den gewünschten Mono- oder Di- oder Tri-, Tetra- oder Hexa-funktionalisierten Verbindungen gelangt, da in beiden Fällen jeweils nur eine Nitrierung in para- bzw. ortho-Stellung zum Metallatom pro Komplex-Molekül möglich ist.

Dagegen ist die Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitrierung von bis- und tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

0001-80

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (1) bis (32) - gemäß Schemata 1, 2, 3 und 4 - ausgehend von den bis- bzw. tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (33) bis (64) mit einem Nitrierungsmittel, unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Nitrierungsmittels zu den Verbindungen (33) bis (64) sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 70 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1, 2 und 3).

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen (33) bis (64) kann zum Teil nach gängigen Literaturmethoden aber insbesondere auch nach den offengelegten bzw. die nicht offengelegten Anmeldung WO 02/060910, DE 10223337.3, WO 02/068435, DE 10155064.2, DE 10223337.3, DE 10215010.9 und DE 10238903.9 erfolgen.

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus, die in dieser Form bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden:

Erstens ist die selektive Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexa-Nitrierung von bis - und tris-orthometallierten Rhodium- und Iridiumverbindungen unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert sie aus der Aktivierung, die die zum Rhodium- bzw. Iridium-Atom para- bzw. ortho-ständige Position(en) am koordinierten Phenylring durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Positionen gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Nitrierung, wird durch den Einsatz milder Nitrierungsmittel gezielt ausgenutzt. Zusätzlich findet man eine hohe Selektivität der Nitrierung der zum Metall para-ständigen Position im Vergleich zur ebenfalls möglichen ortho-Substitution, d.h. in einem gegebenen Molekül werden stets erst alle para-Positionen nitriert, bevor unter geeigneten Bedingungen, die Nitrierung in der ortho-Positionen erfolgt.

08.10.03

5

Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Nitrierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der 9ten Gruppe.

5
Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen - gegebenenfalls nach Umkristallisation -, aber ohne aufwendige chromatographische Reinigung, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

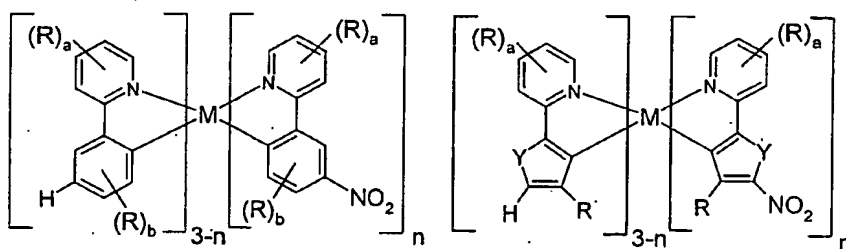
10

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die tris-orthometallierten Verbindungen

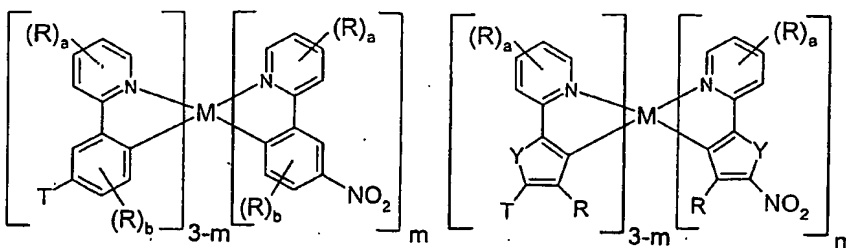
15 (1) bis (8) gemäß Schema 1,

Schema 1:



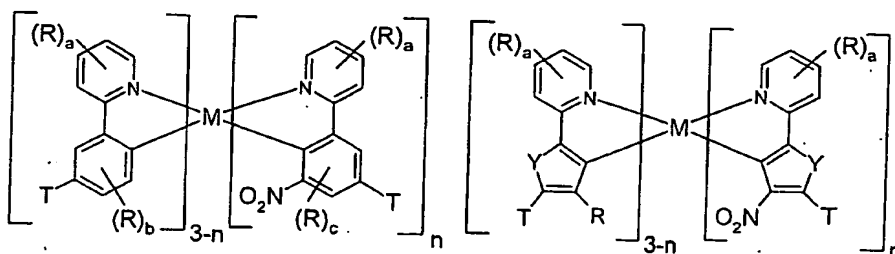
Verbindungen (1)

Verbindungen (2)



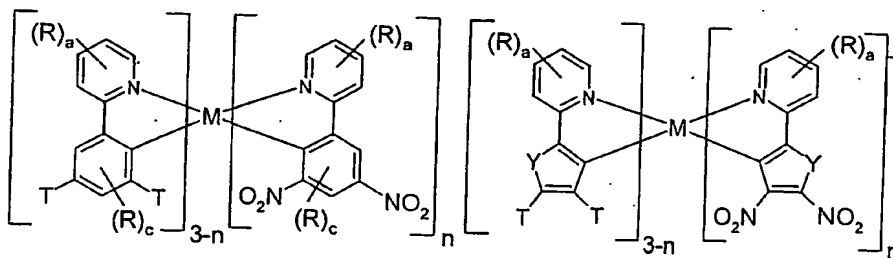
Verbindungen (3)

Verbindungen (4)



Verbindungen (5)

Verbindungen (6)



Verbindungen (7)

Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen,

08.10.03

7

die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

c ist 0, 1 oder 2;

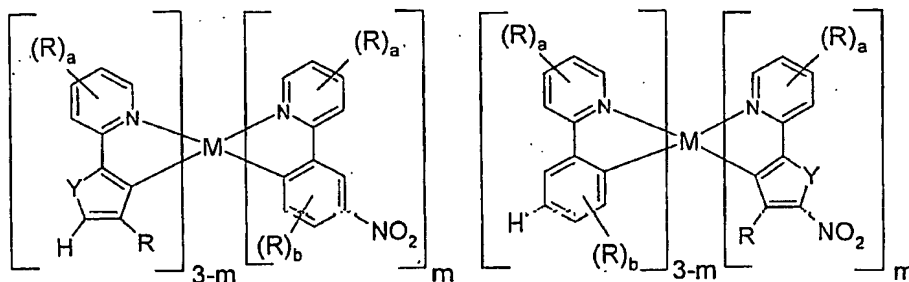
m ist 1 oder 2;

n ist 1, 2 oder 3.

Bei den Verbindungen (1) bis (8) sind die homoleptischen Verbindungen bevorzugt.

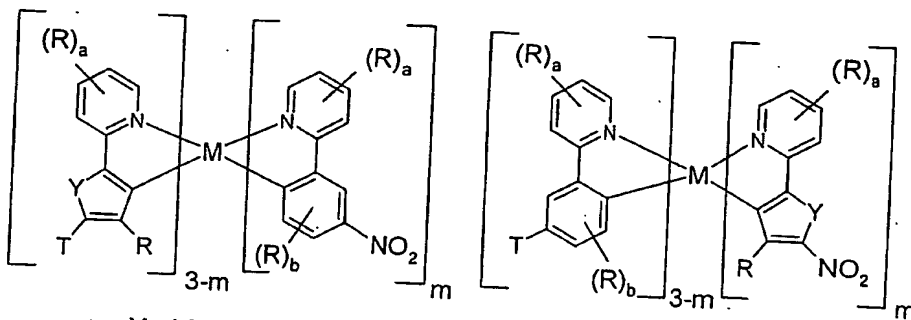
Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei den Verbindungen (1) und solche von Verbindungen (2) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Verbindungen (1a) bis (8a) gemäß Schema 2 beschrieben:

Schema 2:



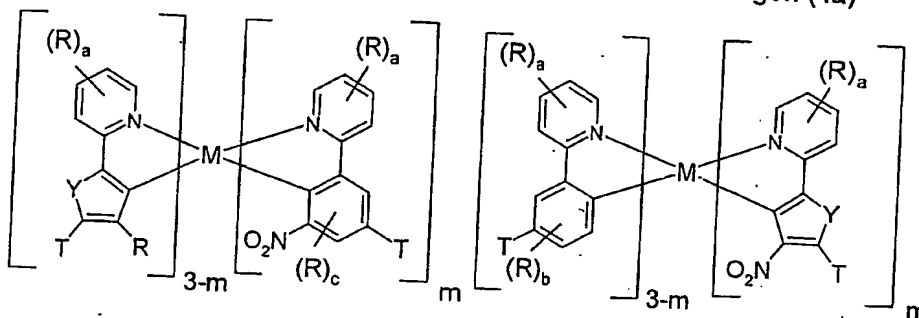
Verbindungen (1a)

Verbindungen (2a)



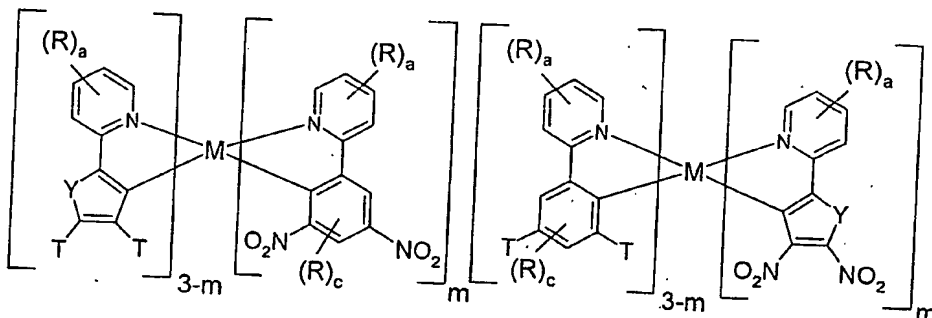
Verbindungen (3a)

Verbindungen (4a)



Verbindungen (5a)

Verbindungen (6a)



Verbindungen (7a)

Verbindungen (8a)

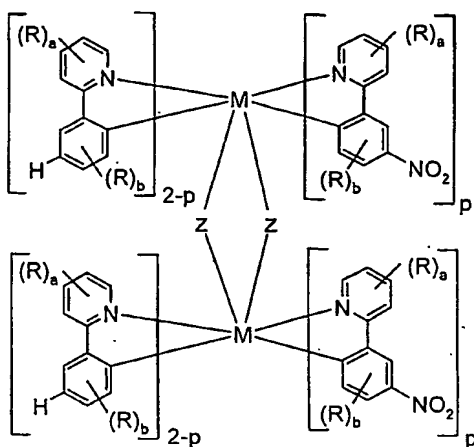
wobei die Symbole und Indizes die unter den Verbindungen (1) bis (8) genannten Bedeutungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die heteropleptischen, bis-orthometallierten Verbindungen (9) bis (16) gemäß Schema 3,

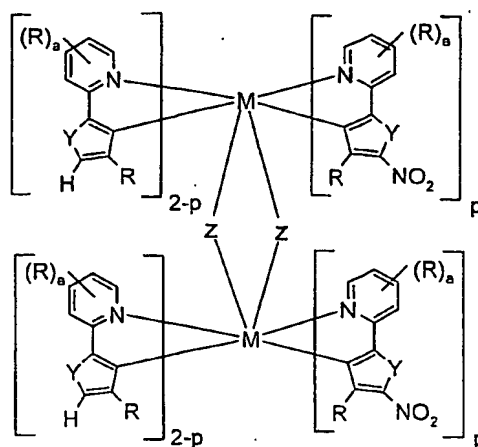
Schema 3:

08.10.03

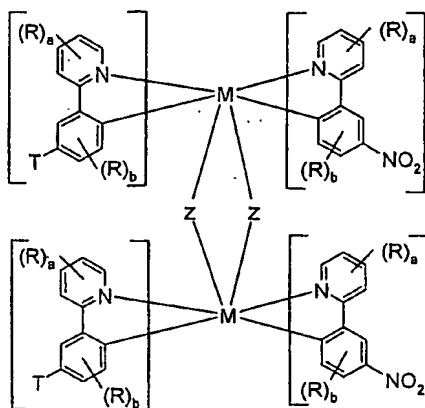
9



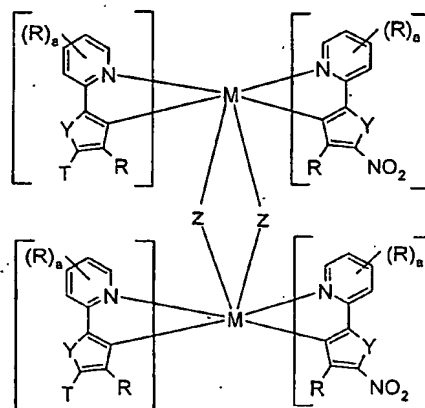
Verbindungen (9)



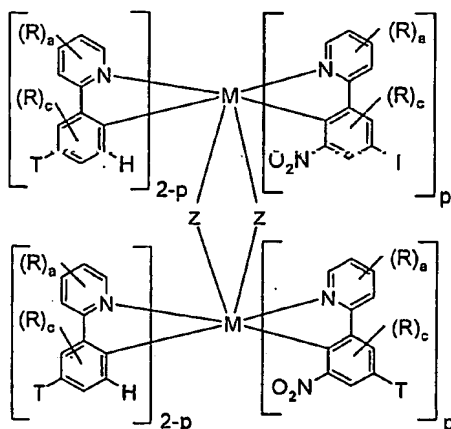
Verbindungen (10)



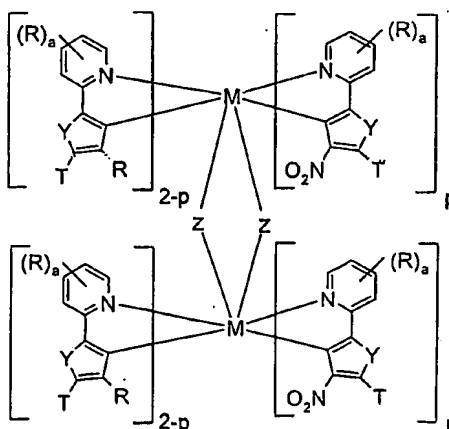
Verbindungen (11)



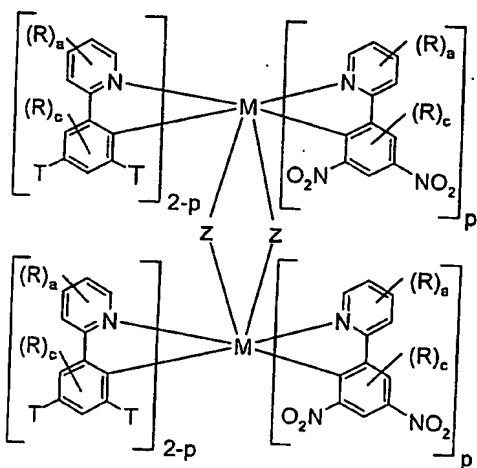
Verbindungen (12)



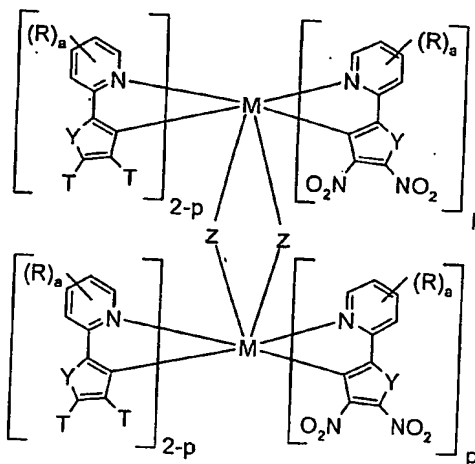
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

Z ist gleich F, Cl, Br, J, O-R¹, S-R¹, N(R¹)₂;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert

05.10.03

11

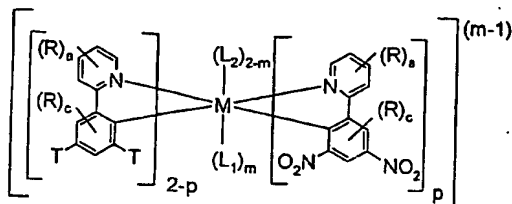
sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- 5 R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- c ist 0, 1 oder 2;
- 10 p ist 1 oder 2.

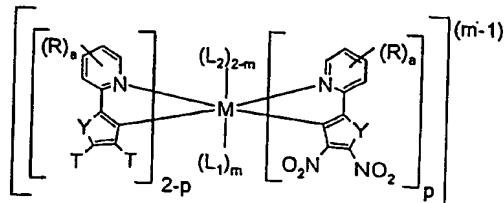
Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die heteroleptischen, bis-orthometallierten Verbindungen (17) bis (32) gemäß Schema 4:

15 Schema 4:

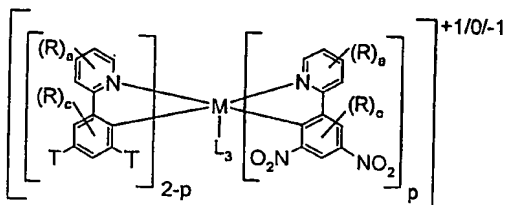




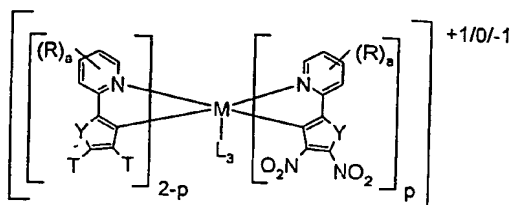
Verbindungen (29)



Verbindungen (30)



Verbindungen (31)



Verbindungen (32)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir

5 Y O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als

auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- 5 R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
- L_2 ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;
- L_3 ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- 10 b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- m ist 0, 1 oder 2;
- p ist 1 oder 2.

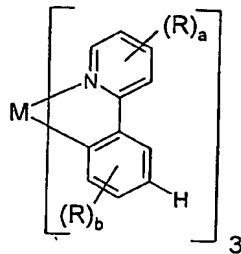
15 Erfindungsgemäße neutrale, einzähnige Liganden L_1 sind Kohlenmonoxid, Isonitrile wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z.B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, 20 Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin und stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin.

5 Erfindungsgemäße monoanionische, einzähnige Liganden L_2 sind die Halogenide F, Cl, Br, I und Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, Alkoholate wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, Thioalkoholate wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylate wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, 20 Benzoat und anionische, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid.

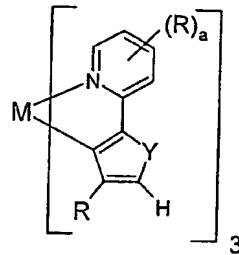
Erfindungsgemäße neutrale oder mono- oder dianionische zweizählige Liganden L_3 sind Diamine wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl)pyridin, Dimine wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z.B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, wie Bis(dimethylphosphino)methan, wie Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, wie Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, wie Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1) bis (32) durch Umsetzung der Verbindungen (33) bis (64) gemäß Schema 5:

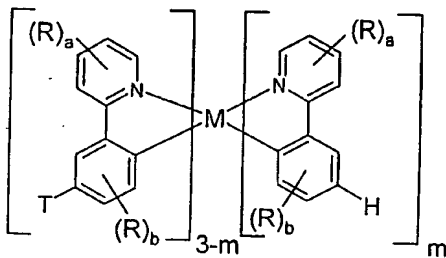
Schema 5:



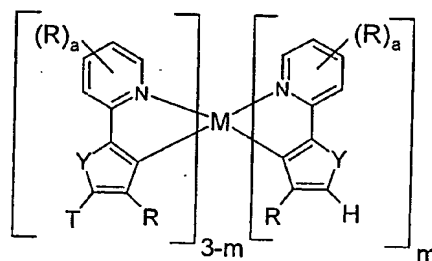
Verbindungen (33)



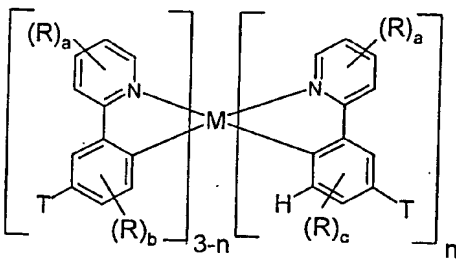
Verbindungen (34)



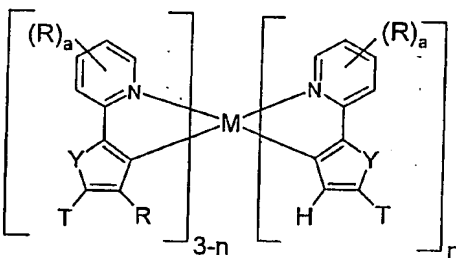
Verbindungen (35)



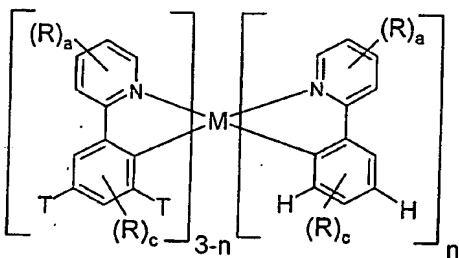
Verbindungen (36)



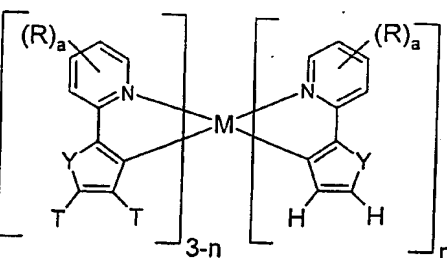
Verbindungen (37)



Verbindungen (38)



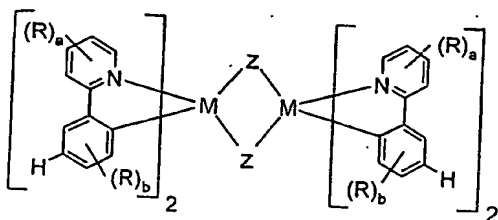
Verbindungen (39)



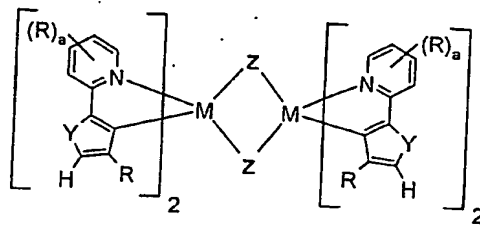
Verbindungen (40)

08.10.03

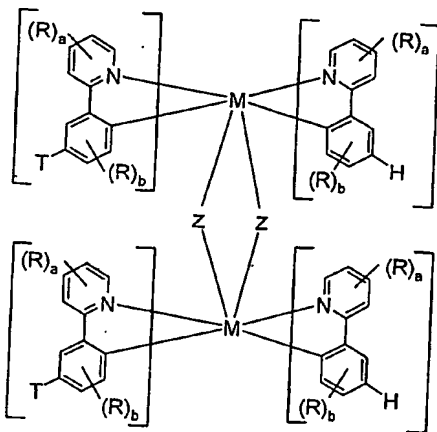
17



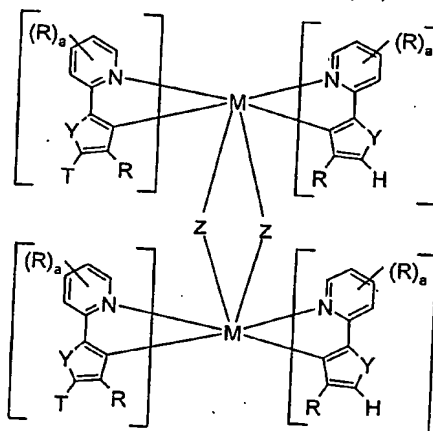
Verbindungen (41)



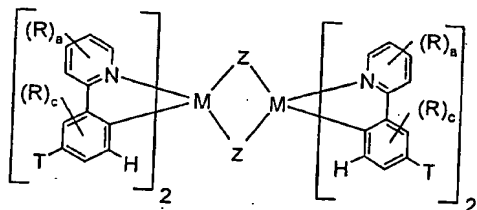
Verbindungen (42)



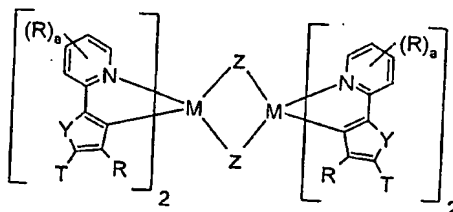
Verbindungen (43)



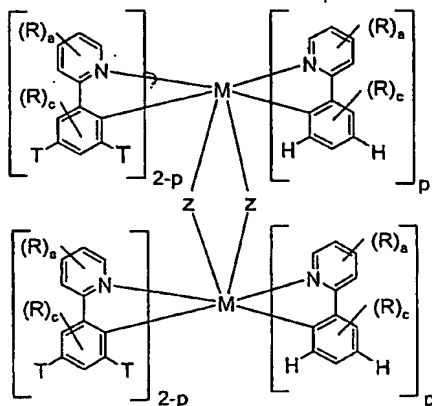
Verbindungen (44)



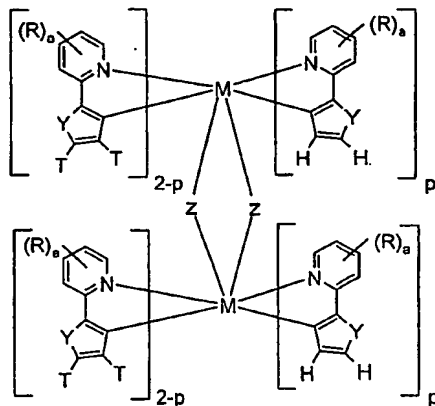
Verbindungen (45)



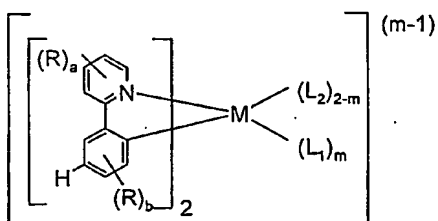
Verbindungen (46)



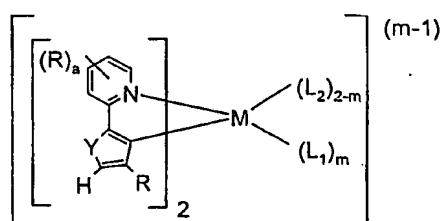
Verbindungen (47)



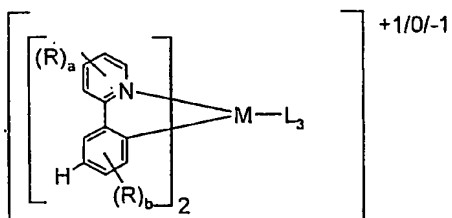
Verbindungen (48)



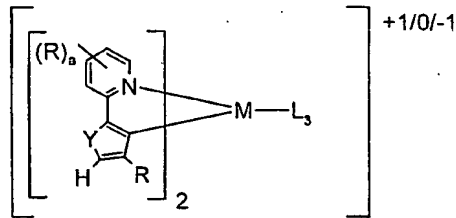
Verbindungen (49)



Verbindungen (50)



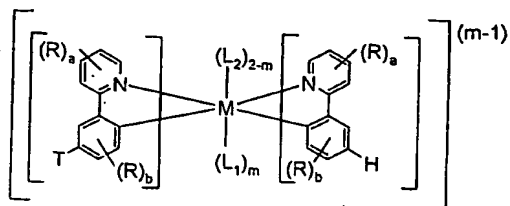
Verbindungen (51)



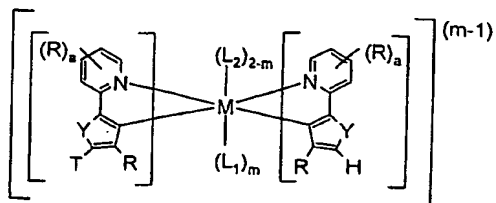
Verbindungen (52)

05.10.03

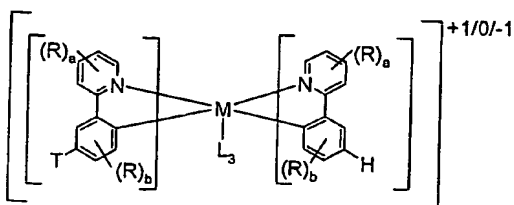
19



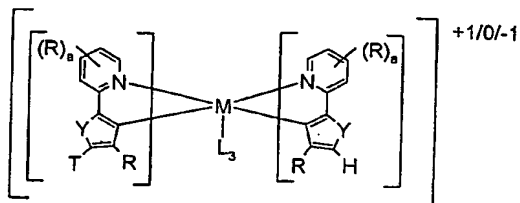
Verbindungen (53)



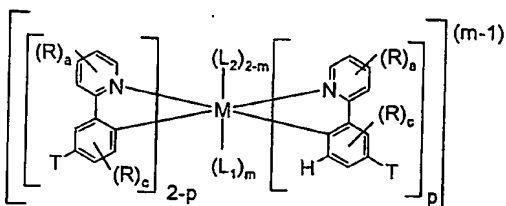
Verbindungen (54)



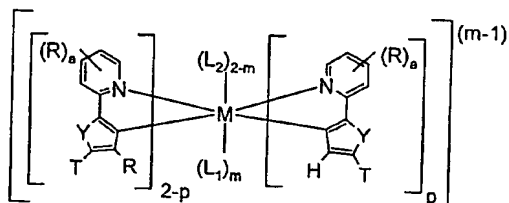
Verbindungen (55)



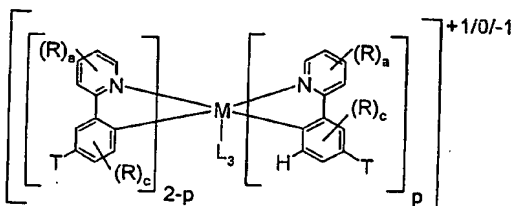
Verbindungen (56)



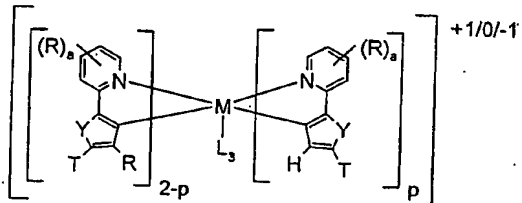
Verbindungen (57)



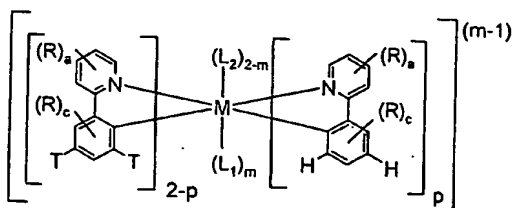
Verbindungen (58)



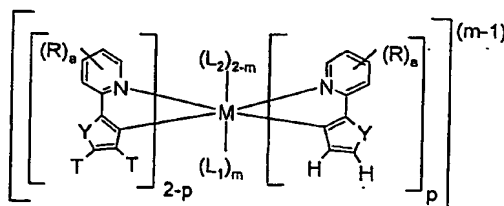
Verbindungen (59)



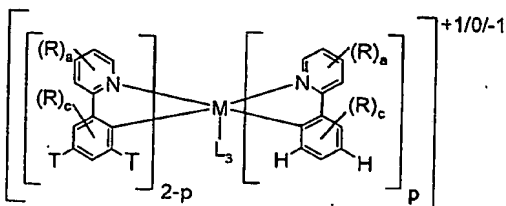
Verbindungen (60)



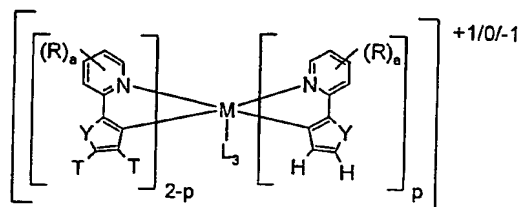
Verbindungen (61)



Verbindungen (62)



Verbindungen (63)



Verbindungen (64)

5 worin M und die Reste und Indizes Y, R, T, R¹, L₁, L₂, L₃, a, b, c, m und p die oben genannten Bedeutungen haben, mit Nitrierungsagentien.

In völlig analoger Weise gehen die erfindungsgemäßen Verbindungen mit gemischtem Ligandensatz (1a) bis (8a) aus den entsprechenden nicht nitrierten Ausgangsverbindungen mit gemischtem Ligandensatz, die hier im Einzelnen nicht graphisch dargestellt sind, hervor.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (32) und (1a) bis (8a) zeichnen sich durch die folgenden Eigenschaften besonders aus:

1) Wie bereits beschrieben sind sie wertvolle Intermediate, da die Nitro-Gruppierung durch eine Vielzahl gängiger organischer Reaktionen in vielseitige Funktionen wie z.B. die Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo-, Azoxy-Funktion, um nur einige Beispiele zu nennen, umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur ein Maßschneidern der physikalischen, elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Rhodium- und Iridiumbausteine, sondern auch ein Einbinden dieser in eine Vielzahl von Polymeren, möglich.

2) Die Nitro-Gruppe nimmt am konjugierten System der Rhodium- bzw. Iridium-Komplexe teil, so daß sie einen maßgeblichen Einfluß auf die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindungen hat. So können z.B. die Lage des HOMO und LUMO und damit das Oxidations- und Reduktionspotential, das Absorptionsspektrum, das Emissionsspektrum, die Triplettlebensdauer und die

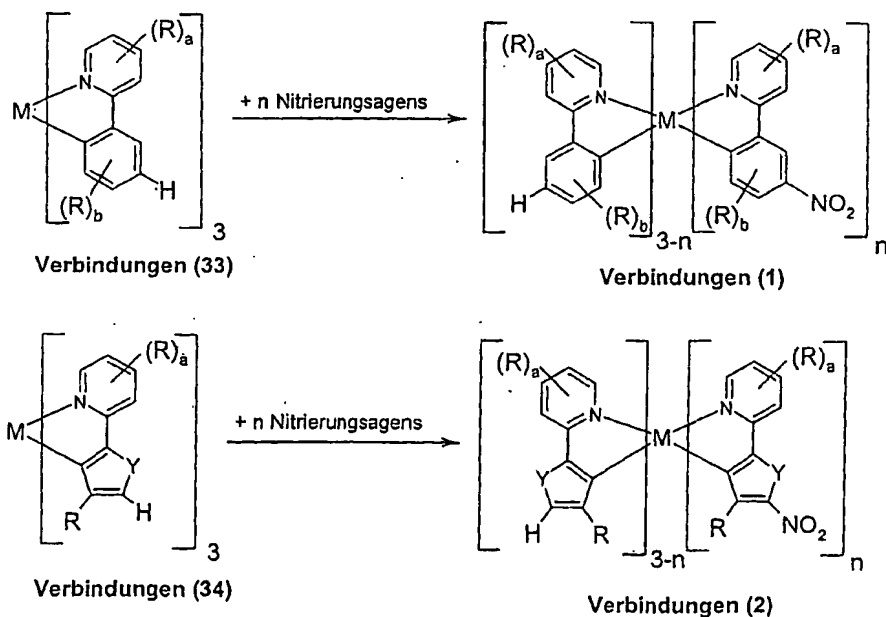
Triplettquantenausbeute, um nur einige Eigenschaften zu nennen, gezielt beeinflusst werden.

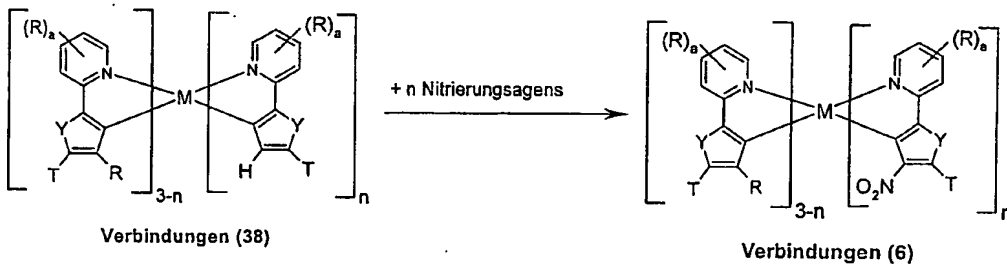
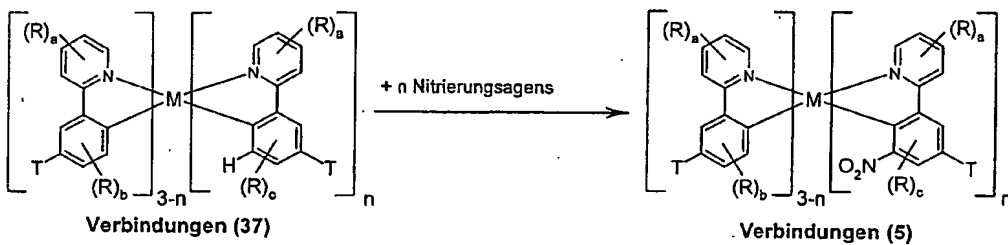
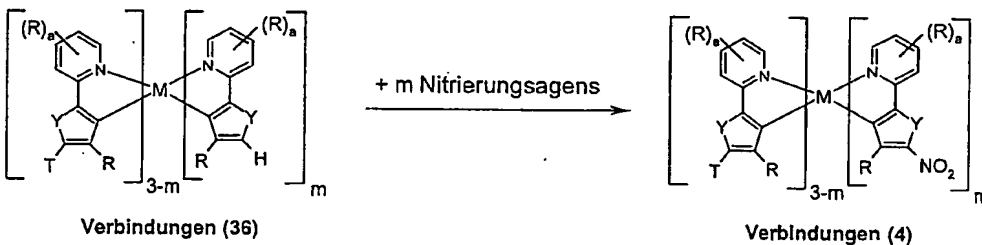
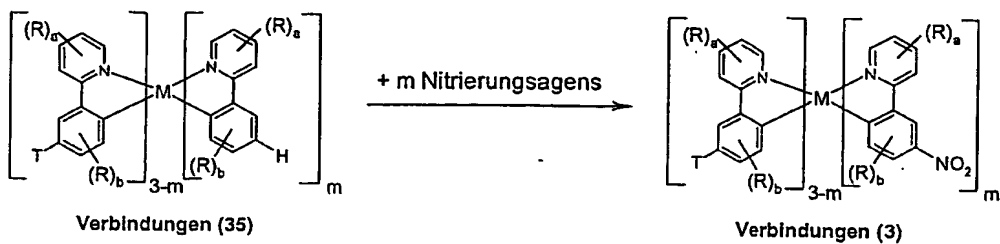
3) Die Nitro-Gruppe besitzt außerdem ein hohes Akzeptorpotential, so daß sich die erfindungsgemäßen Verbindungen hervorragend zu Ladungstrennung eignen.

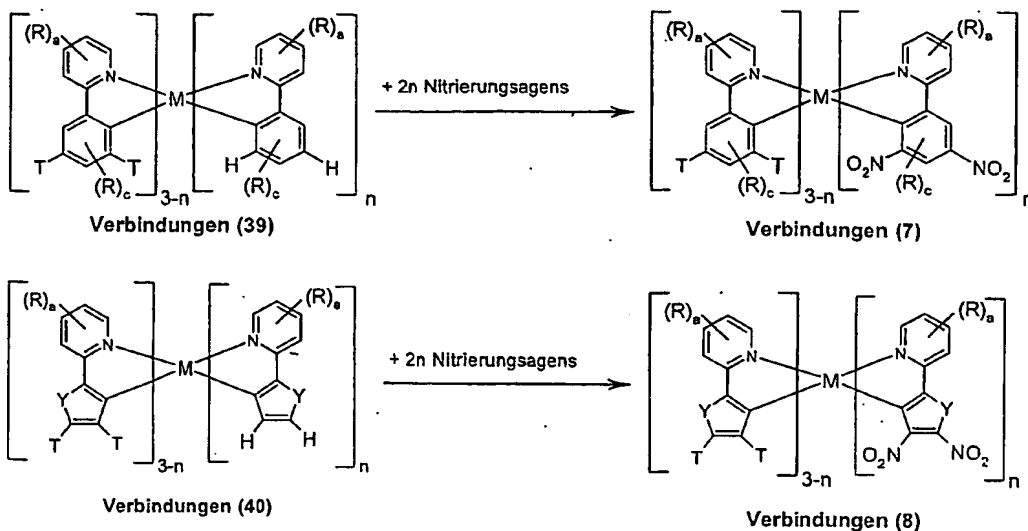
5 Dieses Verhalten macht die erfindungsgemäßen Verbindungen unter anderem zu potentiellen Schlüsselbausteinen in photovoltaischen Vorrichtungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 6 exemplarisch an der Umsetzung der homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (33) bis (40) zu den nitrierten, homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (1) bis (8) erläutert, es gilt aber in dieser Form auch für die Umsetzung der heteroleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (33a) bis (40a) und den bis-orthometallierten Verbindungen (41) bis (64) zu den nitrierten, heteroleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen (1a) bis (8a) und den bis-orthometallierten Verbindungen (9) bis (32), wobei stets die Verbindung (Z+32 mit Z = 1 -> 32) als Edukt zur Darstellung der Verbindung (Z) dient.

Schema 6:







Erfindungsgemäße Nitrierungsagentien sind Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, Distickstofftetroxid, Distickstoffpentoxid, Nitroniumsalze des Typs NO_2A , wobei A ein geeignetes inertes Anion wie BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- oder CF_3SO_3^- ist, Alkali- oder Erdalkalinitrate wie Lithium-, Natrium-, Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure bzw. deren Mischungen und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, Übergangsmetallnitrate wie Eisen(II)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Kobalt(III)-, Nickel(II)- oder Kupfer(II)-nitrit oder -nitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid bzw. deren Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Nitrierungsagentien können in solche, die zu einer selektiven Nitrierung der para-Positionen (entspricht der 5'-Stellung gemäß Schema 7) und solche, die zu einer Pernitrierung der ortho- und para-Positionen (entspricht den Positionen 3' und 5' bei Phenylpyridinliganden und den Positionen 3' und 4' bei den Thiophenylpyridinen gemäß Schema 7) führen, unterteilt werden.

Zu ersteren gehören verdünnte Salpetersäure und stöchiometrisch eingesetzte Nitroniumsalze bzw. auch die Alkali- und Erdalkalinitrate in Organocarbonsäuren

und deren Anhydride, insbesondere bei Temperaturen kleiner oder gleich Raumtemperatur.

Zu letzteren gehören konzentrierte Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure, Nitroniumsalze und auch die Alkali- und Erdalkalinirate in Organocarbonsäuren und deren Anhydride sofern sie in überstöchiometrischen Mengen und bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO₂⁺ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit n = 1. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO₂⁺ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit n = 2. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ausschließlichen para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO₂⁺ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (33) oder (34) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1) oder (2) mit n = 3. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO₂⁺ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (35) oder (36) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (3) oder (4) mit m = 1. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO₂⁺ oder der

entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (35) oder (36) von 2 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (3) oder (4) mit $m = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit $n = 1$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit $n = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (37) oder (38) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (5) oder (6) mit $n = 3$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit $n = 1$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 4 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit $n = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

30

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Nitrierungsagentien, die zur ortho- und para-Nitrierung führen, - bezogen auf den Gehalt an aktivem NO_2^+ oder der entsprechenden nitrierenden Spezies - zu den Verbindungen (39) oder (40) von 6 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (7) oder (8) mit $n = 3$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die oben für die homoleptischen, tris-orthometallierten Verbindungen beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse gelten in analoger Weise auch für die heteroleptischen, bis-orthometallierten Verbindungen und sind dem Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun ersichtlich. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung verzichtet.

Außerdem sind die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z.B. Carbonsäuren wie Essigsäure oder Propionsäure, Carbonsäureanhydride wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, bezüglich der Nitrierung desaktivierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

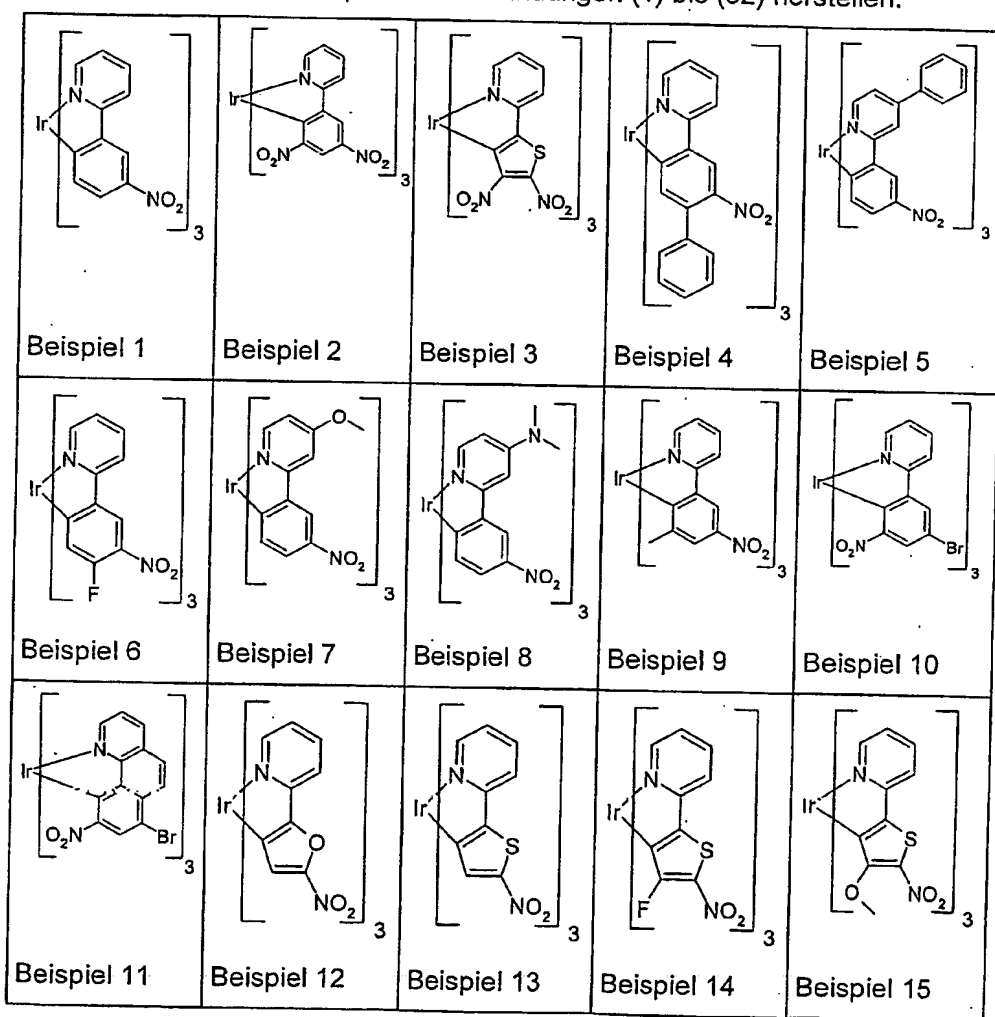
Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von -78°C bis 150°C , bevorzugt bei -30°C bis 100°C , ganz bevorzugt bei 0°C bis 60°C durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (33) bis (64) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l , besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l .

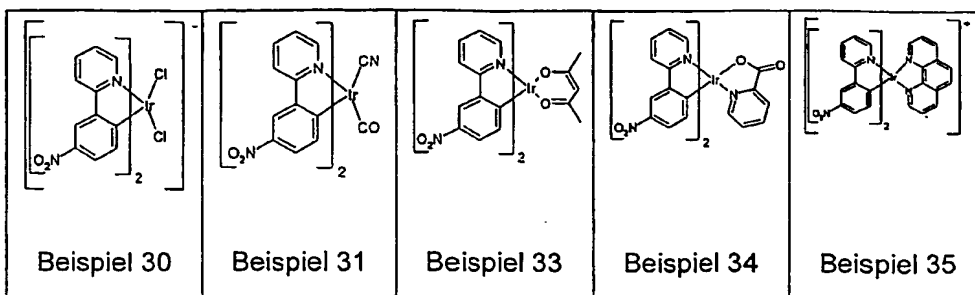
Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

- 5 Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (1) bis (32) herstellen.



Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 25
Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29



Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können - gegebenenfalls nach weiterer Funktionalisierung - beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter Polymere Verwendung finden. So können sie u. a. in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyfluorenen (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorenen (z. B. gemäß EP-894107), Poly-para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazolen oder auch Polythiophenen (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden, wobei sie sowohl in der Polymerkette selbst, als auch als Endgruppe am Kettenende oder gegebenenfalls in Seitenketten des Polymers zu liegen kommen können. Die genaue Anknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist in den Ansprüchen 11 bis 14 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit von mindestens 0.1 Gew.-% in organischen aprotischen Lösungsmitteln, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen so z.B. Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Tetralin, wie Ethern so z.B. Tetrahydrofuran und Dioxan, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen so z.B. Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, wie Carbonsäureamiden so z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon aus.

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können natürlich auch durch gängige organische Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Reduktion der Nitrogruppen zu Amino-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und Azoxy-Funktionen zu nennen.

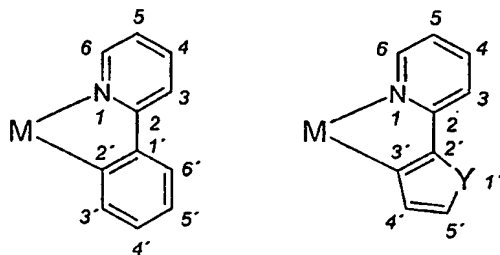
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bezogen. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) wurde wie in der offengelegten Anmeldung WO 02/060910 beschrieben dargestellt.

Numerierungsschema für die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:

Schema 7:

**Beispiel 1: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-nitrophenyl)-κC]-iridium(III)**

2.08 g rauchende Salpetersäure, 100%, P.A. (Merck) wurden mit 0.2 ml Wasser verdünnt. Diese Mischung wurde zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3 h bei 0°C gerührt.

Nach Zugabe von 200 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung wurde die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, auf 300 ml eingeeengt und dann mit 500 ml Ethanol versetzt.

Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen, aus DMSO/Ethanol umkristallisiert und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 6.693 g – 6.814 g entsprechend 85.0% – 86.6%.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.34 (br. dd, 3 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H6), 8.03 (d, 3 H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H6'), 7.95 (ddd, 3 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H5), 7.69 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H3), 7.28 (ddd, 3 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H4), 6.99 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H4'), 6.73 (d, 3 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H3').

Beispiel 2: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(3,5-dinitrophenyl)-κC]-iridium(III)

6.27 g rauchende Salpetersäure, 100%, P.A. (Merck) wurden bei Raumtemperatur zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung

wurde weitere 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol/Wasser (1:1 v:v) und drei mal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.4% nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 8.150 g – 8.291 g entsprechend 88.1% – 89.6%.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6): [ppm] = 8.83 (d, 31 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H4' oder H6'), 8.73 (m, 3 H, H3 oder H6), 8.11 (m, 3 H, H4 oder H5), 7.83 (d, 3 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H6' oder H4'), 7.35 (m, 3 H, H5 oder H4), 7.21 (m, 3 H, H6 oder H3).

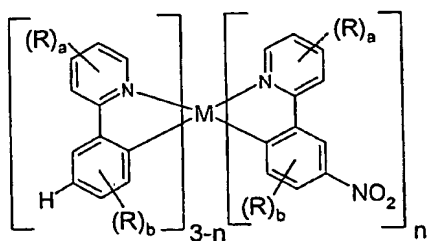
Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(3,5-dinitrophenyl)- κC]-iridium(III)

Zu einer gut gerührten, auf 0°C gekühlten Suspension von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III) in 300 ml Essigsäureanhydrid wurden 12.378 g (66 mmol) Kupfer(II)nitrat gefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann weitere 3 h bei 30°C gerührt. Nach Zugabe von 2000 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung wurde vom mikrokristallinen Niederschlag abfiltriert (P4). Dieser wurde dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus DMSO/Ethanol und Trocknen im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) betrug die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.6% nach $^1\text{H-NMR}$ - 8.341 g - 8.702 g entsprechend 90.1% - 94.1%.

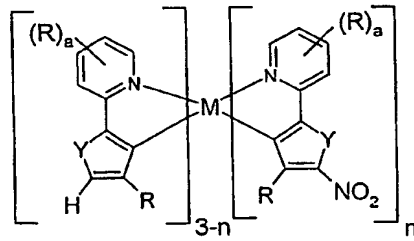
$^1\text{HNMR}$ siehe Beispiel 2.

Patentansprüche:

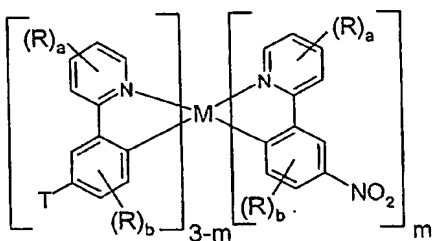
1. Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (8):



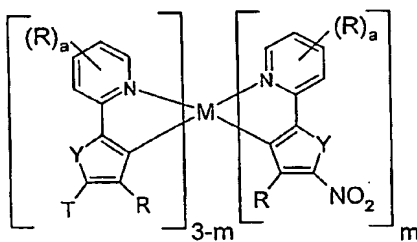
Verbindungen (1)



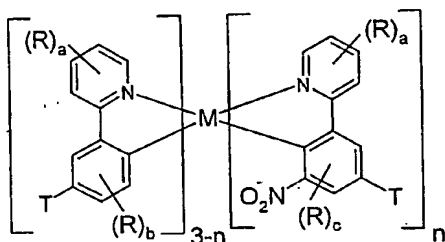
Verbindungen (2)



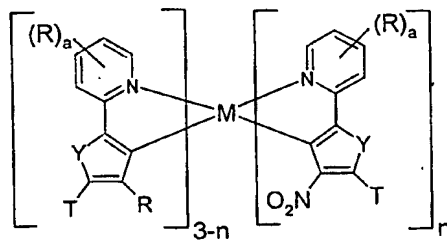
Verbindungen (3)



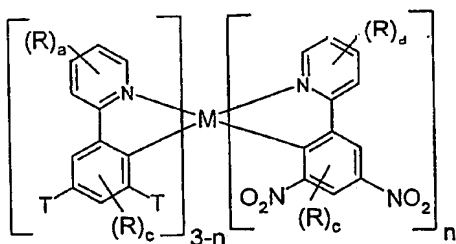
Verbindungen (4)



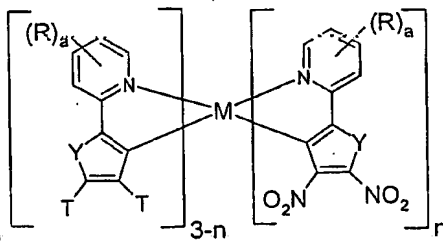
Verbindungen (5)



Verbindungen (6)



Verbindungen (7)

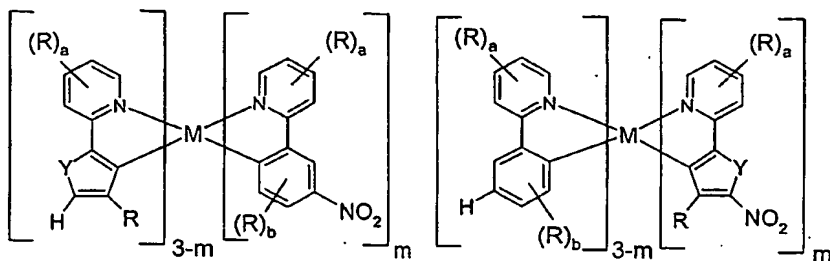


Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

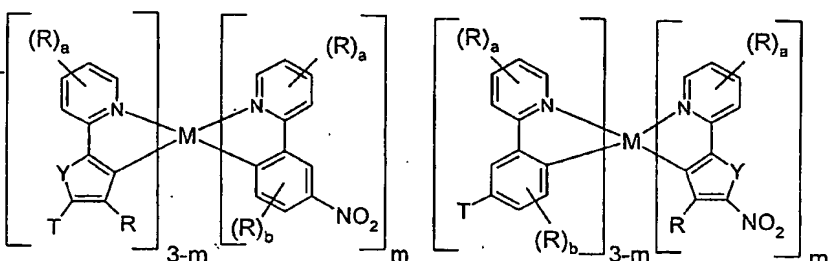
- M Rh, Ir ;
- Y O, S, Se ;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- c ist 0, 1 oder 2;
- m ist 1 oder 2;
- n ist 1, 2 oder 3.

2. Verbindung gemäß Formel (1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a), (7a) und (8a):



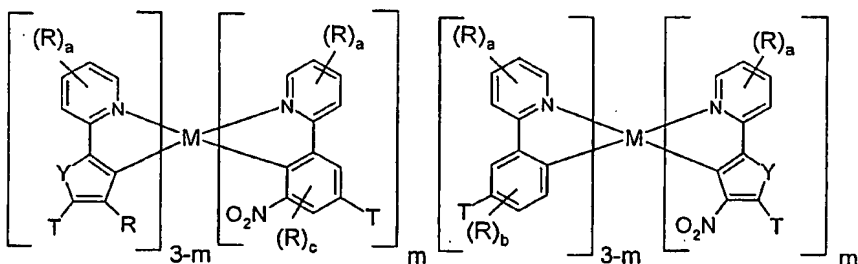
Verbindungen (1a)

Verbindungen (2a)



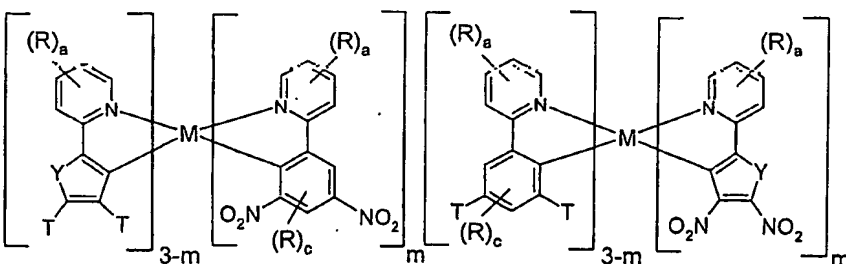
Verbindungen (3a)

Verbindungen (4a)



Verbindungen (5a)

Verbindungen (6a)



Verbindungen (7a)

Verbindungen (8a)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir ;

Y O, S, Se ;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

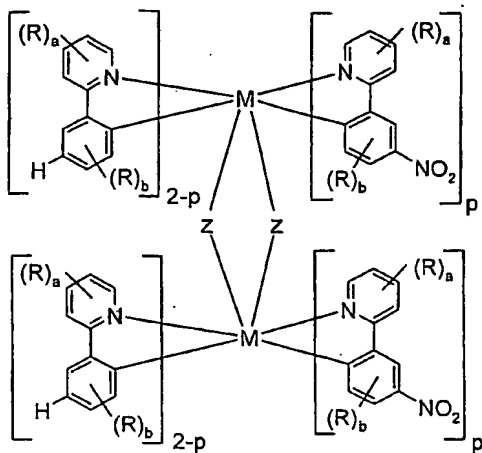
R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

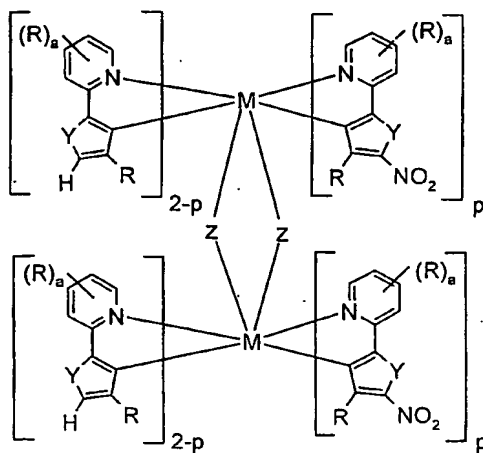
b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

m ist 1 oder 2;

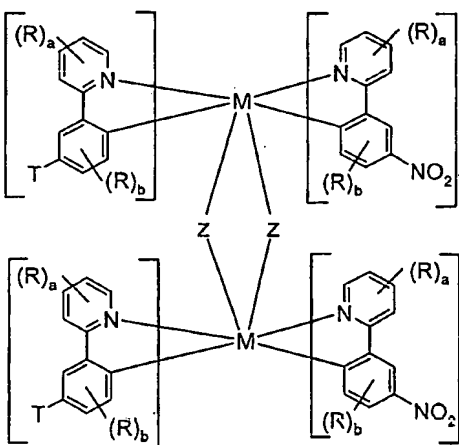
n ist 1, 2 oder 3. 3. Verbindung gemäß Formel (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) und (16):



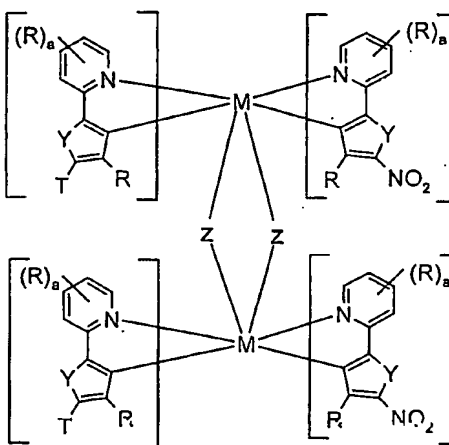
Verbindungen (9)



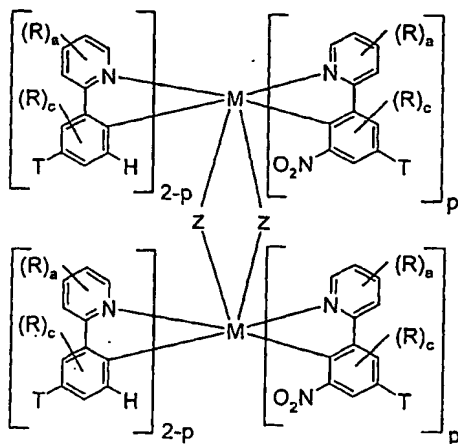
Verbindungen (10)



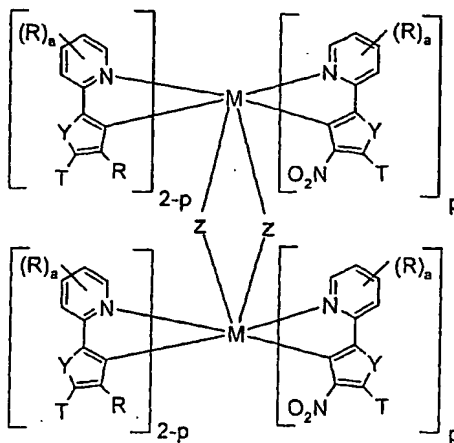
Verbindungen (11)



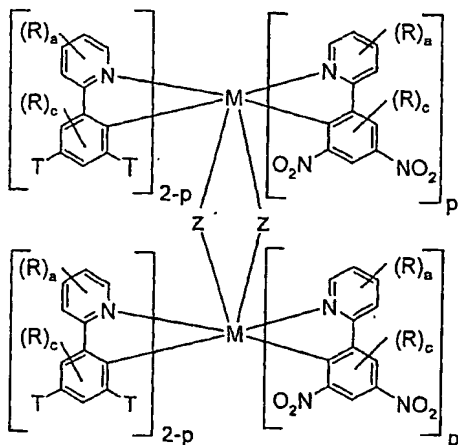
Verbindungen (12)



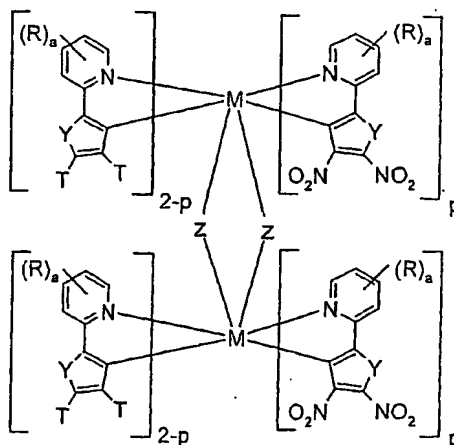
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 5 M Rh, Ir;
Y O, S, Se;
Z ist gleich F, Cl, Br, J, O-R¹, S-R¹, N(R¹)₂;
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe
0 mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein

können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

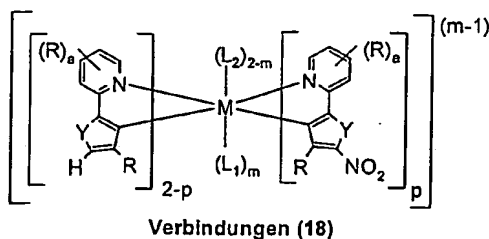
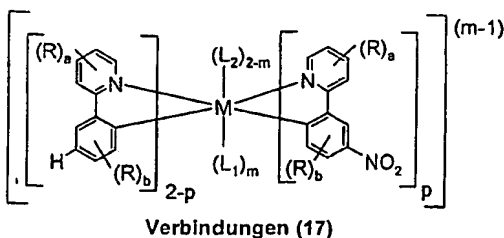
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

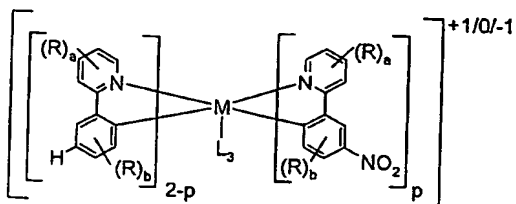
b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

c ist 0, 1 oder 2;

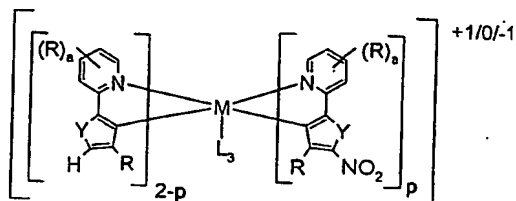
p ist 1 oder 2.

4. Verbindung gemäß Formel (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27), (28), (29), (30), (31) und (32):

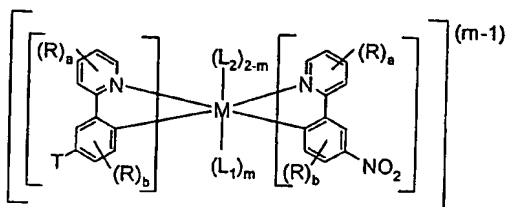




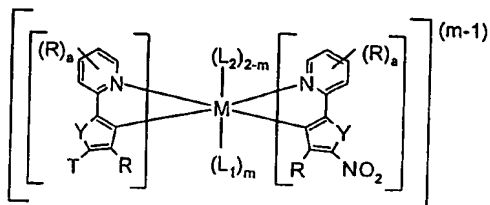
Verbindungen (19)



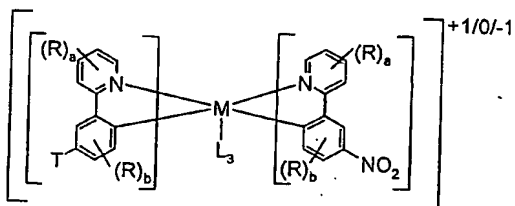
Verbindungen (20)



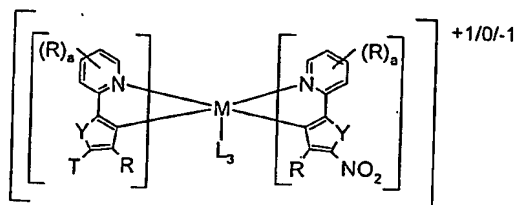
Verbindungen (21)



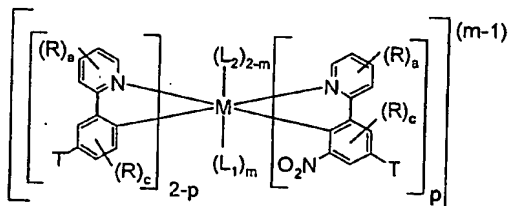
Verbindungen (22)



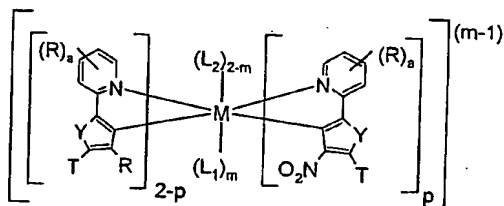
Verbindungen (23)



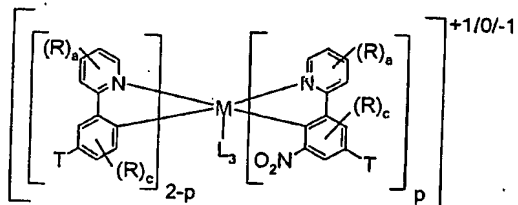
Verbindungen (24)



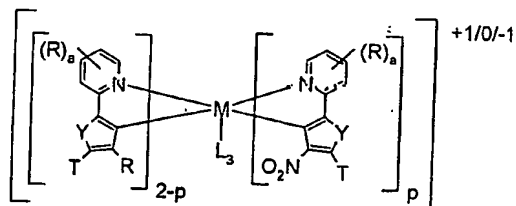
Verbindungen (25)



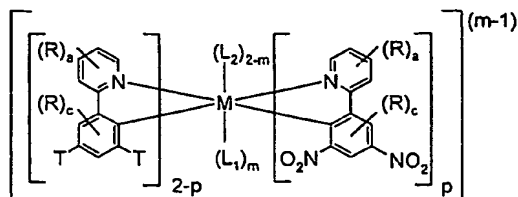
Verbindungen (26)



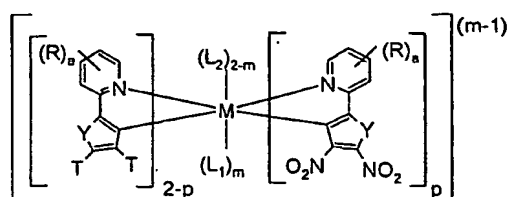
Verbindungen (27)



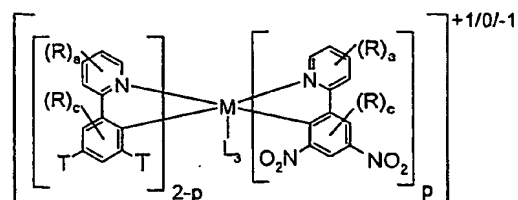
Verbindungen (28)



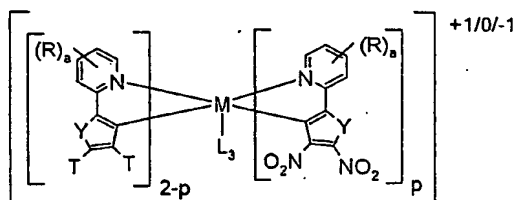
Verbindungen (29)



Verbindungen (30)



Verbindungen (31)



Verbindungen (32)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

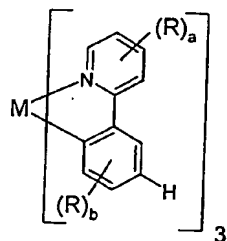
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert

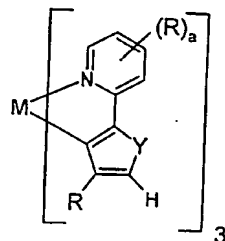
sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- 5 R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
- L_2 ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;
- L_3 ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
- 10 a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
- m ist 0, 1 oder 2;
- p ist 1 oder 2.

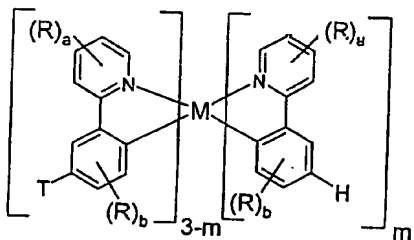
- 15 5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1 bis 4, durch Umsetzung der Verbindungen (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52), (53), (54), (55), (56), (57), (58), (59), (60), (61), (62), (63) und (64):



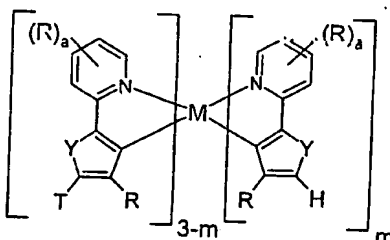
Verbindungen (33)



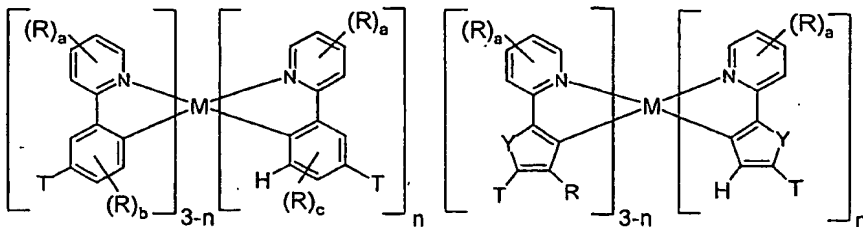
Verbindungen (34)



Verbindungen (35)

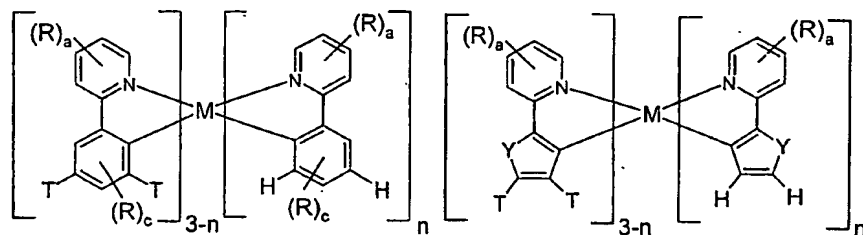


Verbindungen (36)



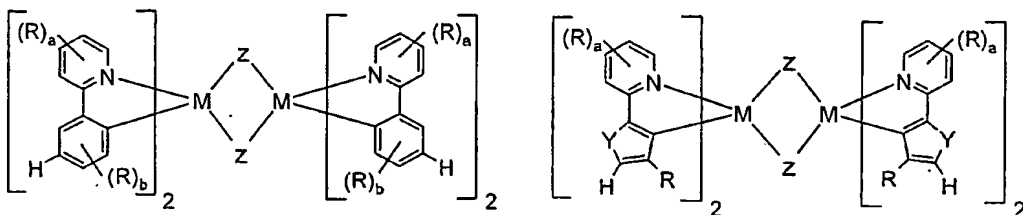
Verbindungen (37)

Verbindungen (38)



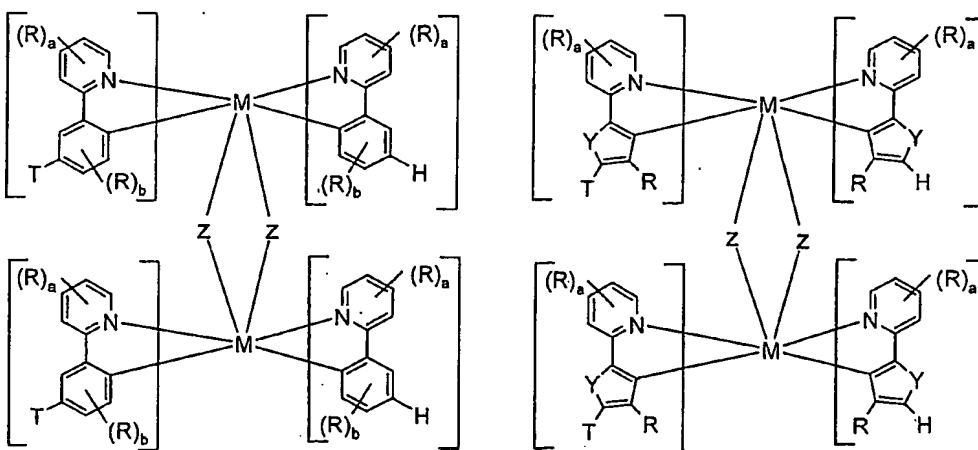
Verbindungen (39)

Verbindungen (40)



Verbindungen (41)

Verbindungen (42)

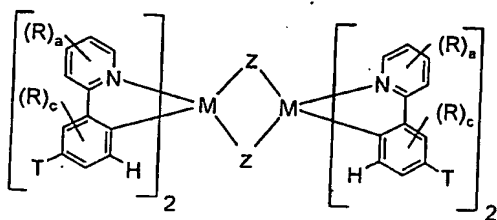


Verbindungen (43)

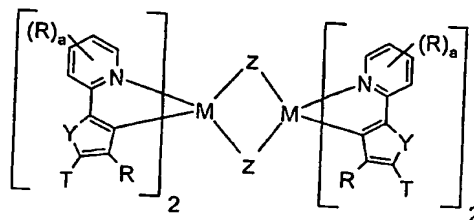
Verbindungen (44)

00.01.80

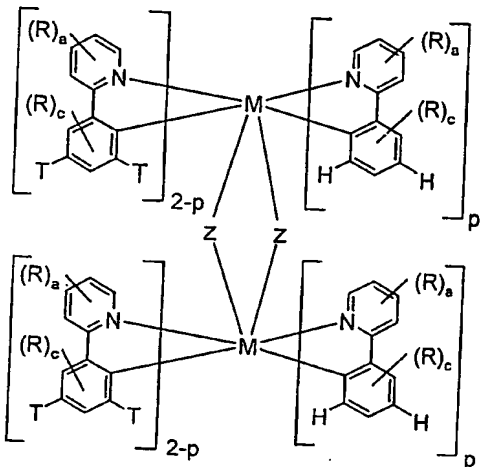
44



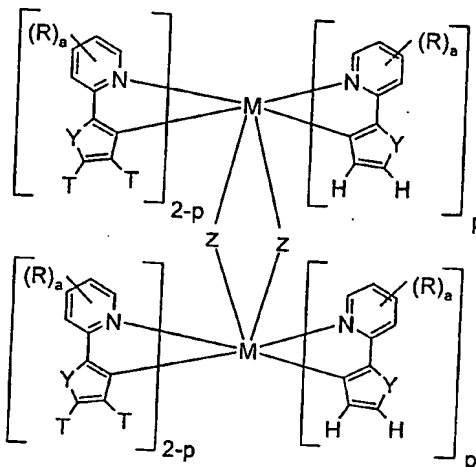
Verbindungen (45)



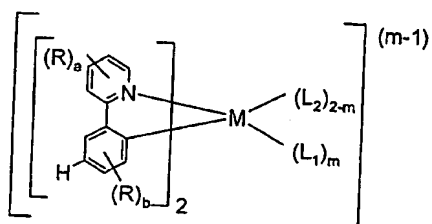
Verbindungen (46)



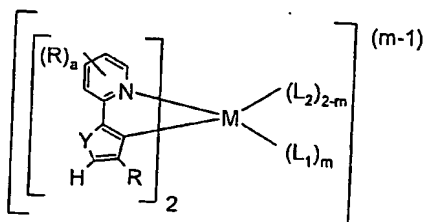
Verbindungen (47)



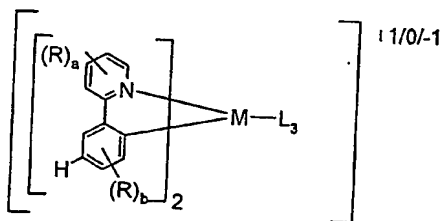
Verbindungen (48)



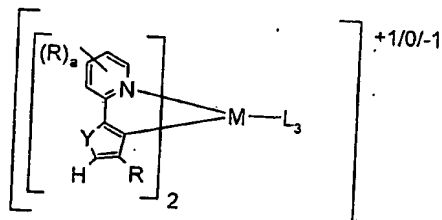
Verbindungen (49)



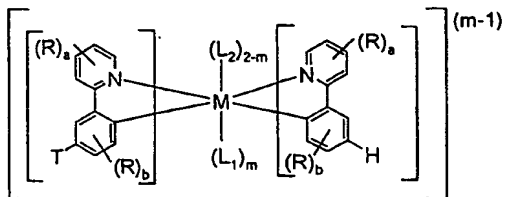
Verbindungen (50)



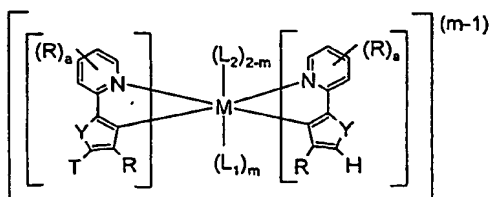
Verbindungen (51)



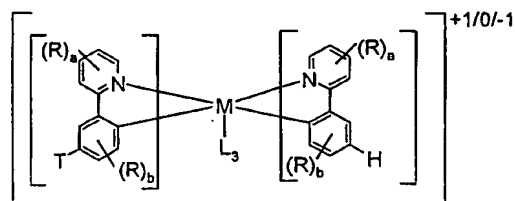
Verbindungen (52)



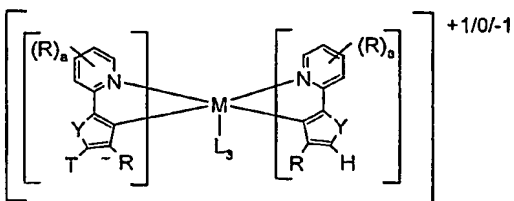
Verbindungen (53)



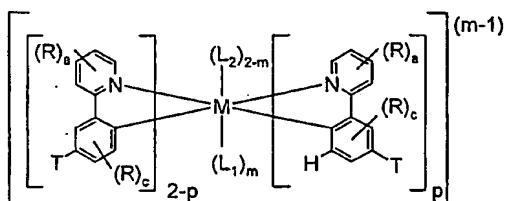
Verbindungen (54)



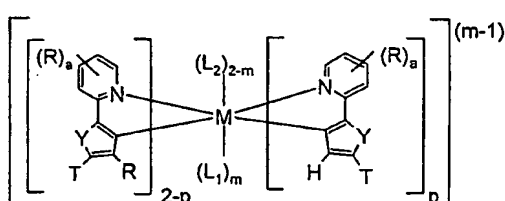
Verbindungen (55)



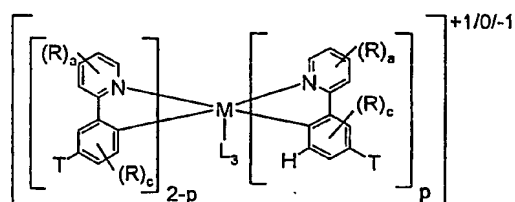
Verbindungen (56)



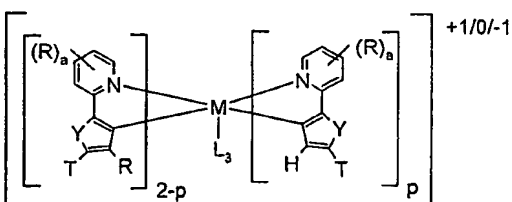
Verbindungen (57)



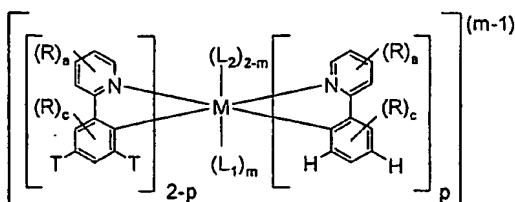
Verbindungen (58)



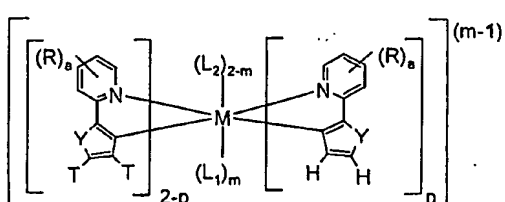
Verbindungen (59)



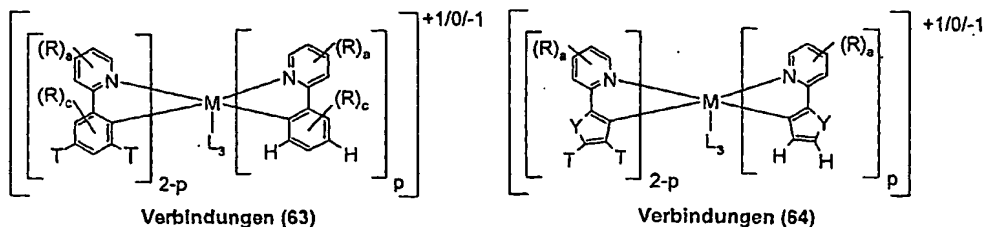
Verbindungen (60)



Verbindungen (61)



Verbindungen (62)



worin M und die Reste und Indizes Y, R, T, R¹, L₁, L₂, L₃, a, b, m, n und p die in Anspruch 1 bis 4 genannten Bedeutungen haben, mit Nitrierungsagentien.

5

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Salpetersäure, gegebenenfalls in Kombination mit einer weiteren Säure wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, verwendet wird.

0

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Distickstofftetroxid oder Distickstoffpentoxid verwendet wird.

5

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Nitroniumsalze des Typs NO₂A, wobei A ein geeignetes inertes Anion wie BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ oder CF₃SO₃⁻ ist, verwendet werden.

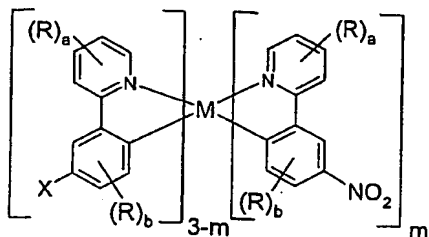
3

9. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitrierungsagens Alkali- oder Erdalkalinitrate wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumnitrat oder Übergangsmetallnitrats wie Eisen(II)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Kobalt(III)-, Nickel(II)- oder Kupfer(II)nitrat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Trifluoressigsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids wie Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid oder Gemischen aus diesen verwendet werden.

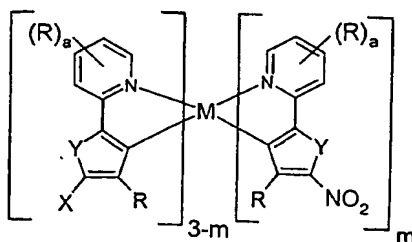
5

10. Verbindungen gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels 1H-NMR bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

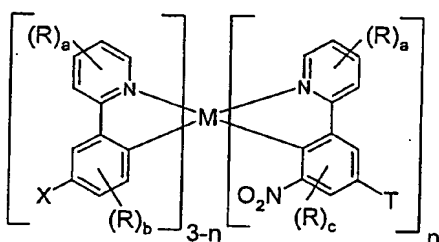
11. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (3'), (4'), (5'), (6'), (7') und/oder (8')



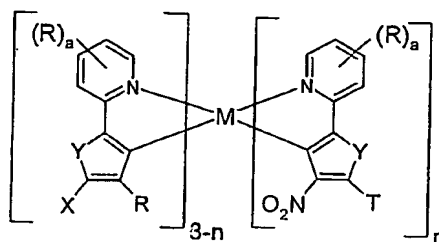
Verbindungen (3')



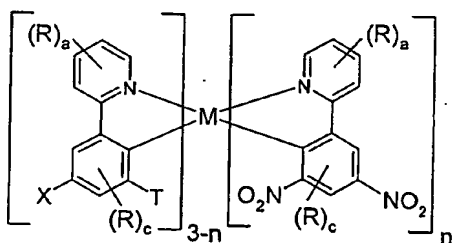
Verbindungen (4')



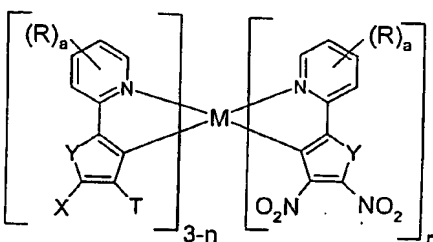
Verbindungen (5')



Verbindungen (6')

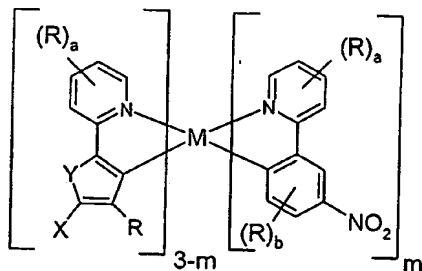


Verbindungen (7')

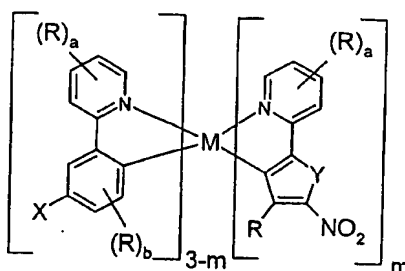


Verbindungen (8')

und/oder der Formel (3a'), (4a'), (5a'), (6a'), (7a') und/oder (8a')



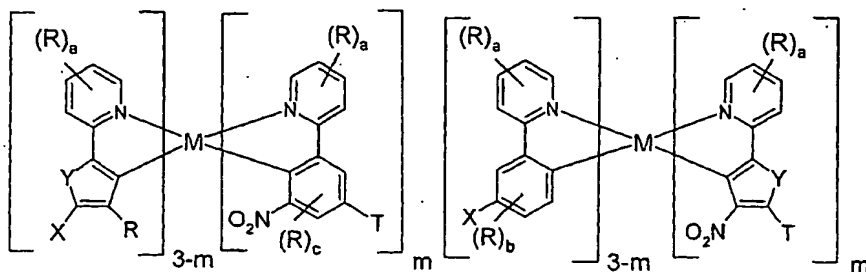
Verbindungen (3a')



Verbindungen (4a')

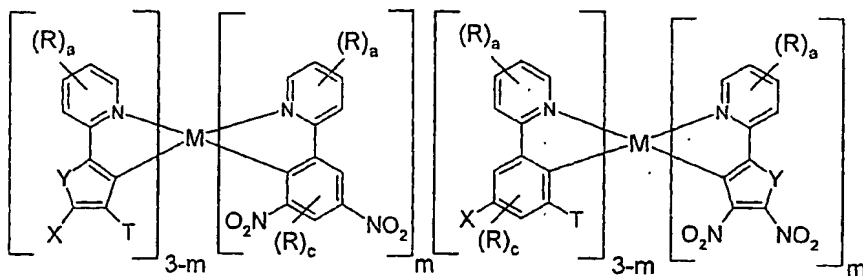
50.01.80

48



Verbindungen (5a')

Verbindungen (6a')



Verbindungen (7a')

Verbindungen (8a')

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte

CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

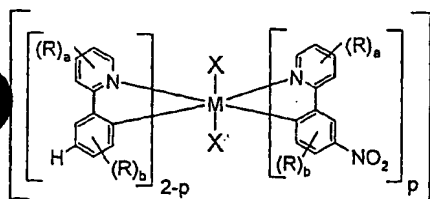
m ist 1 oder 2;

n ist 1, 2 oder 3;

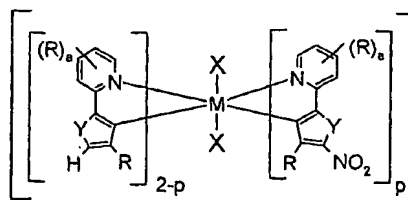
X eine Anbindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

12. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere

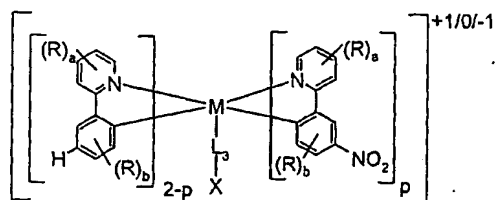
Verbindungen der Formel (17'), (18'), (19'), (20'), (21'), (22'), (23'), (24'), (25'), (26'), (27'), (28'), (29'), (30'), (31') und/oder (32')



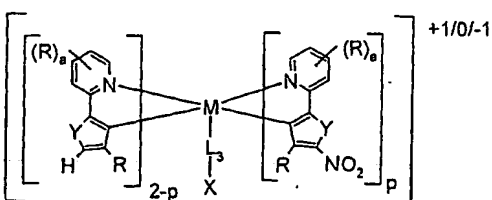
Verbindungen (17')



Verbindungen (18')



Verbindungen (19')



Verbindungen (20')

Verbindungen (32")

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-\text{NR}^1$ -, oder $-\text{CONR}^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, $-\text{SiR}^1_2$ -, -S-, $-\text{NR}^1$ -, oder $-\text{CONR}^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand;

L_2 ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

L_3 ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

m ist 0, 1 oder 2;

20.01.20

52

p ist 1 oder 2;
X eine Anbindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

5 13. Polymere gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Wiederholeinheiten entnommen aus Polyfluorenen, Poly-spirobifluorenen, Poly-para-phenylenen, Poly-carbazolen oder Polythiophenen enthält.

10 14. Polymere gemäß Anspruch 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Copolymer ist.

15. Polymere gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

5 16. Elektrisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15.

05.10.03

53

Zusammenfassung

C 02037

Rhodium- und Iridium-Komplexe

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.
- 10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (1) bis (32) und (1a) bis (8a) beschrieben.

000120

PCT Application
EP0310652



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.